FRONTIER LABORATORIES LTD.
フロンティア・ラボ株式会社 〒963-8862　福島県郡山市菜根 1-8-14　TEL 024-935-5100　FAX 024-935-5102

2015 年 9 月

Ultra ALLOY® Capillary Column 取扱説明書

フロンティア・ラボ株式会社

Ultra ALLOY®キャピラリーカラムをお買い上げいただきまして誠にありがとうございます。このカラムは、従来の Fused Silica キャピラリーカラム（FS カラム）と比べ、機械的強度、不活性さ、最高使用温度（耐熱性）、耐汚染性に優れております。これらの性能を十分に引き出すためにも、本取扱説明書をお読みください。特に注入口を含む流路の汚れ、注入口とカラム接続部の温度が低い場合は、高沸点分析に大きく影響しますのでご注意ください。弊社カラムに関するご質問やご使用上の問題がございましたら、ご購入先もしくは当社にご相談ください。

本カラムの有効な使い方　＊＊＊　実用上の観点から　＊＊＊

GC 分析では、前回に注入した成分による妨害（ゴーストピーク）をしばしば受け、その結果繰り返し分析をすることがあります。これを防止するには、試料の十分な前処理が最良の手段ですが、時間的に制約されることもあります。本カラムはステンレスカラム内壁の凹凸による固定相液体の高い保持力により、従来の FS カラムと比べ、最高使用温度が 50～80 ºC ほど高く、以下の使用法が効果的です。

◎昇温分析では、分析最終加熱温度をカラムの最高使用温度の、40 ºC 以下の温度にとどめる。そして分析終了後、最高使用温度付近まで急速昇温させカラム中の残留成分を追い出す。これにより次の分析においてゴーストピークなどによる妨害を防ぎ、安定な分析が可能となります。

表 1　Ultra ALLOY® Capillary Column で使用する各社フェラルのパーツ番号

カラム内径 ＼ メーカー	内径 0.25 mm カラム (外径 0.47 mm)		内径 0.53 mm カラム (外径 0.75 mm)	
	注入口側	MS 側	注入口側	MS 側
アジレント社（6890, 7890）	5080-8853* 5062-3514	5062-3506	500-2118* 5062-3512	5062-3538
島津製作所社（2010）	221-32126-05* 670-15003-04	670-15003-04	221-32126-08* 670-15003-07	670-15003-07
日本電子社（K9）	各 GC に適合したフェラルをご使用ください	780304276	各 GC に適合したフェラルをご使用ください	780304268
サーモフィッシャー社（DSQ II）	290VT187	29033497	290VT188	290MT231**
その他のメーカー	各メーカー指定の 0.5 mm 内径のフェラルをご使用ください		各メーカー指定の 0.8 mm 内径のフェラルをご使用ください	

*　材質はグラファイトになります。
**　材質は SilTite になります。詳細はメーカーにご確認ください。
***　その他のフェラルの材質は、グラファイトとベスペルのブレンド樹脂です。

参考：フロンティア・ラボ製 GC/MS アダプターは、各社の GC/MS interface 部に取り付けて使用するものです。GC-FID で使用するナットとグラファイトフェラルをそのまま使用しますので、今までよりさらにお取り扱いが容易になります。また、本アダプターを用いることにより 400 ºC の GC 恒温槽の高温でも空気漏れがなく分析が可能となります。

先端が鋭利なため、カラムの取り付けや取り外しを行う場合は、必ず保護具（安全めがね等）を装着して作業を行ってください。

目　次

KT150918

1.　カラムの取り付け方法

カラムの取り付け方法は FS カラムと基本的に同じです。本カラムの特長は不活性さ／耐熱性／カラムロット間の再現性／機械的強度／耐汚染性にあります。

1.1　GC 各部温度の設定

カラム使用前にはキャリヤーガスを流しながら、各カラムの最高推奨使用温度（Max Temp）で約 1 時間（0.5 μm 以上の液相膜厚カラムの場合は、推奨温度より 50 ºC 低い温度で 20 分）のコンディショニングをお薦めします。これによりカラムを含めた GC システム全流路の汚れが除去できます。なおカラムを最高使用温度でご使用になる場合には、検出器温度はその温度と同等か 20 ºC 高めに設定してご使用ください。検出器温度がカラム温度より低い場合は検出器が汚染され、ベースラインの乱れ、ノイズの増加となりますのでご注意ください。注入口温度は分析対象物により最適条件がありますので、適切な温度に設定してください。

1.2　カラムの GC への接続法

GC 注入部、検出器温度が設定温度になりましたら、次の STEP で取り付けをしてください。各社 GC への取り付けに使用するフェラルは、本書 P.1 の表 1 に示してあります。

STEP-1）各社ＧＣ専用のカラムナット／グラファイトフェラルの接続

グラファイトフェラルの使用にあたっての注意事項は STEP-5 を参照してください。

注意：カラム入口・出口は、フェラル取り付け後に必ず付属のヤスリで 1 cm カットしてからご使用ください。

STEP-2）検出器に入る部分の直線化

カラムが曲がっている場合は、ある程度真っすぐにしてからご使用ください。人指し指と、親指でカラムをはさみ、反っている面と逆に数回しごくことにより容易に直線化できます。

STEP-3）カラム両端のカット　：カラム先端のカット法の説明書をカラムに同梱しています。

◎カラム両端

フェラルを通したカラム両端には、グラファイトフェラルなどの小片が入っている可能性が高いので、同梱の三角ヤスリを用いて約 1 cm を切り落とします。ヤスリのエッジ部をカラム円周面に斜め（30 度程度）にあて、少し深く傷をつけてから、その傷の裏面にヤスリの平面をあてて、カラムを上下に数回折り曲げれば容易に切れます。切り口が極端に曲がっていないことを確認してください。

◎On-Column 使用時の切り口

0.53 mm のカラムを用いた場合は、試料をマイクロシリンジで直接カラムに注入できます。この注入法を用いる場合には“切り口面”が大切ですので、カットした時に（注入口に取り付ける前に）シリンジニードルがスムーズに入ることを確認してください。完全に真っすぐにすることは不可能ですので、少し引っ掛かる感じがあるかもしれませんが、試料導入には問題ありません。入りにくいときはもう一度カットし直してください。

◎切り口の活性の有無

カラム内壁面の特殊処理は、化学的物理的にもきわめて安定しているので、カラムの曲げ、もしくは切断により、液相の剥離をおこし、活性になる恐れはありません。

注意：切り口はそのままご使用ください。ヤスリで平面にすると、金属粉が入り活性となります。

STEP-4）キャリヤーガス及び追加ガス（Make-up gas）の設定

◎キャリヤーガス流れの確認

カラムの入口を注入口に接続し、出口を揮発性溶媒に入れ、キャリヤーガスが流れていることを確認してください。これは非常に重要です。もしキャリヤーガスが流れていない状態でカラム温度を上げますと、空気中の酸素により液相は容易に分解し、場合によっては使用不可能になります。特に 200 ºC 以上でご使用になる場合にはご注意ください。

◎検出器への接続

検出器内におけるカラム出口先端の位置は、ピークの拡がりや吸着等による異常現象を防止するためにも非常に重要です。必ずご使用の GC マニュアルに従って接続してください。また、カラム出口における追加ガスの使用をお薦めします。追加ガスは検出器の死空間を小さくし、さらに検出感度を上昇させるために有効です。本書 P.8 の 2.4 の B の検出器構造に基づくテーリングも参考にしてください。

STEP-5）カラムフェラル及びシステムのコンディショニング

◎カラムのコンディショニング

カラムは出荷時に、最高推奨使用温度でコンディショニングをしておりますが、ベースラインの大きな上昇がみられましたら、キャリヤーガスを流し、カラムナットとグラファイトフェラルをつけた状態で、最高使用温度にて最低 1 時間のコンディショニングをお薦めします。

◎GC システムのコンディショニング

カラム取り付けとキャリヤーガスの確認が済みましたら、カラム温度を最高使用温度付近まで 5 ºC /min 程度で昇温してください。ただし検出器の汚染が懸念される場合には、カラムナットとグラファイトフェラルをつけた状態で、カラム出口は検出器に接続せずに、昇温してください。検出器に接続したままでの空焼きは、特に NP/FID、ECD などの場合は、汚染により検出器性能が低下しますのでご注意ください（本書 P.8 の 2.5 を参照）。

◎グラファイトフェラルのコンディショニング

グラファイトフェラルは、成型のため柔軟剤等の添加剤を含有しております。それらがブリーディングの原因となります。グラファイトフェラルは購入後、ビーカーに入れ 400 ºC で 4 時間ほど恒温槽（空気中）にて加熱してから使用／保存されることをお薦めします。ブリーディングの主たる原因はカラム FID 接続口のグラファイトフェラル（アジレント社 GC7890/6890 では FID とカラムをとめるグラファイトフェラル）とセプタム／注入口／検出器汚れです。Fig.1 は、輸入品のグラファイトフェラルを使用した場合の例ですが、400 ºC／20 分のコンディショニングで RUN-2 と 3 に示すようにブリーディングが大きく減少しています。このようにグラファイトフェラルが原因の場合は、400 ºC までの昇温終了後に急激にベースラインが下降してきます。また注入口のセプタムからのブリーディングも考えられますので、カラムのコンディショニン

グ時は注入口温度を 200 ºC 以下に下げて行なってください。

注入口温度を低下させた場合は、セプタムやオーリング等シール材の収縮により、キャリヤーガス漏れを生じさせる場合があります。再確認後にご使用ください。

STEP-6）カラムの保管と再使用

カラムは保管中に、水分や空気中のなんらかの成分による性能劣化が考えられます。これを防止するために、両端を付属シリコンのゴム栓にて栓をしてください。

再使用時は、必ずカラムにナットとグラファイトフェラルを入れた後に、両端を 1 cm 切ってからご使用ください。
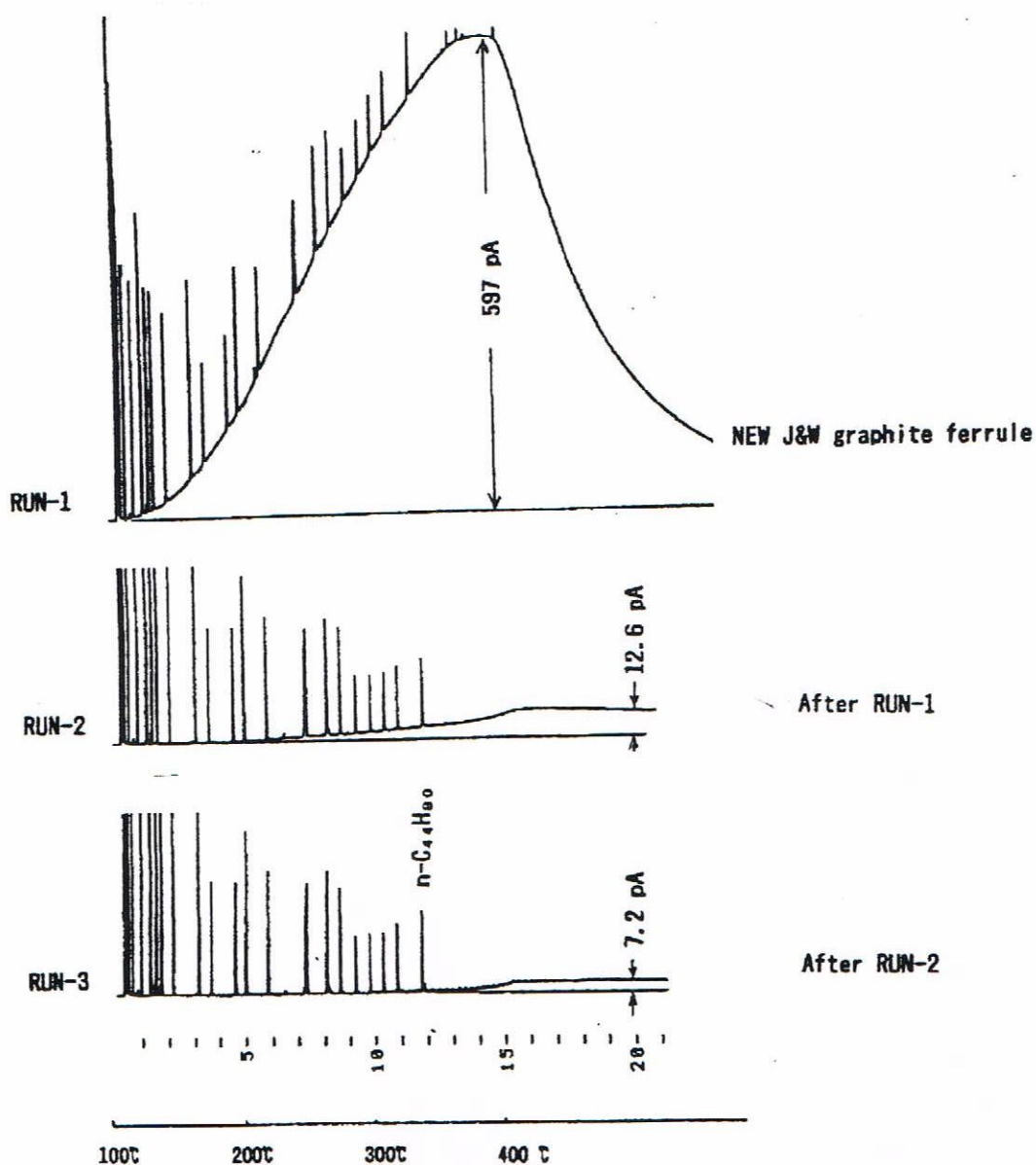
Fig. 1　異常なベースラインの上昇と解決法

検出器接続部のグラファイトオーリングからのブリーディングによるベースラインの上昇が、繰り返し分析の度にベースラインが安定してきます。

分析条件：

Column: Ultra ALLOY-1(HT)　dimethylsilicone , 5 m (0.25 mm id),　0.15 μm film

Column Temp: 100 ºC - 20 ºC /min - 400 ºC,　Inj: 330 ºC, Det: 400 ºC

Carrier Gas: He 33 cm/sec,　Split vent: 50 ml/min

Sample : C11 - C44,　Test mixture (each 500 ppm), 1 μl, split injection

2. 種々の問題点とその解決法

2.1 300 ºC 以上の高温における高いバックグラウンド
（対象カラム：Ultra ALLOY^{+}-1, Ultra ALLOY^{+}-5, Ultra ALLOY^{+}-17）

この原因は、GC とカラムの 2 つに大別されます。GC においては、カラムを接続するためのグラファイトフェラルに加え、注入口のセプタムと、HP5890 では FID とカラムを接続させるための FID アダプター中のベスペルフェラルが原因です（HP5890 の標準 FID アダプターパッキングはベスペル製ですので、1/4 インチのステンレスフェラルに交換してご使用ください）。セプタムからのブリーディングを最少にするには、良質の材質（例：アジレント社製セプタム, P/N 5181-1263）を使うか、セプタムパージ流量を増加させることが考えられます。ブリーディングの要因を判定するためには、注入口を加熱しない時と加熱した時で昇温分析をして、バックグラウンドを比較してください。既にセプタム及び注入口付近からの汚れがカラム内に入ってしまっている場合は、本書 P.4 の STEP-5 の要領でカラムのコンディショニングをしてから、バックグラウンドを見てください。

2.2 カラムが汚染された場合

カラムが高沸点オイルなどにより汚染された場合は、以下の方法により再生可能な場合があります。まずカラム入口を 1 m カットしてください。これで再生できない場合は溶媒洗浄を行ないます（注意：Ultra ALLOY-DX30, -TRG, -65 及び特殊カラムは、メタノールでのみ洗浄可能です）。市販のキャピラリーカラム洗浄装置を使用されるか、もしくは Fig. 2 に示すような簡単な方法で洗浄できます。まずカラムを取り外し、2～3 ml の塩化メチレン／メタノールの 1：1 混合溶液を、アスピレータを用いてカラム出口側（検出器側）から溶媒を吸い込み洗浄してください。
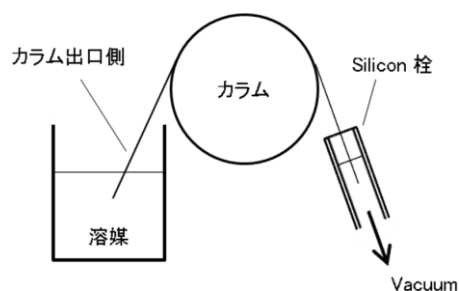
Fig. 2 アスピレータを用いた溶媒によるカラム洗浄方法

また、汚染物質の誘導体化などが可能な場合は、シリル化剤等の反応試薬を 250 ºC 程度の高温で注入し、その後溶媒洗浄されることも有効です（注意：大過剰（数百 µl）のシリル化剤の注入は、カラム内壁に厚膜シリコン層を生成し吸着点が不活性化されますが、分離性能が大きく劣化しますので、5 µl 程度の少量で試みてください。また CW（polyethylene glycol）などのカラムは、シリル化剤により官能基が変化しますので、溶媒洗浄のみ可能です）。以上の処理後、キャリヤーガスを室温で最低 3 時間流した後、GC に接続し、室温から最高使用温度まで昇温（2～3 ºC /min）してから、ご使用ください。

2.3　カラム分離能の低下、カラム入口部の液相飛散によるピークテーリング

カラム分離能の低下やピークテーリングは、カラム入口の汚染、入口部固定相の状態変化、または 350 ºC 以上の高温で長期間使用された場合はカラム入出口部の液相の飛散が主原因です。上記 2.2 に述べたカラム入口・出口部のカット、溶媒による洗浄・誘導体化を試みてください。カラム入口部の液相飛散が懸念される場合は、カラム検出器側を 1 m（検出器の温度で液相飛散が考えられる）カット後、入口・出口を逆にして取り付け使用してみてください。これでも再生しない場合は再生不可能です。

2.4　ピークのテーリング／ブロードニング

A)　注入口構造を原因とするテーリング／ブロードニング

カラム性能は注入口／検出器の構造により大きく左右されます。注入法には SPLIT／SPLITLESS／ON-COLUMN／PTV など各種あります。この詳細は成書・GC マニュアルを参考にしてください。ここでは一例として、SPLIT 注入法で本カラムを使用する場合の注意すべき点を示します。とくに自作あるいはパーツメーカーのスプリッターを使用された場合に生ずる溶媒テーリングは、微量分析において問題となることがあります。スプリッターがガラスあるいは金属製のもので、その一部が恒温槽の内部にむきだしになっている場合は、カラムナットが注入口温度よりかなり低いため（特に室温付近に恒温槽を設定しナットが約 100 ºC 以下の場合）溶媒テーリングが大きく、定量分析では高沸点化合物の再現性・正確さに大きな誤差を生じる可能性がありますのでご注意ください。またガラスインサートを用いる場合、その汚染やガラスウールの活性点も極性化合物の分析において問題となりますので不活性化が必要です。この時は当社製の特殊不活性処理したインサート（アジレント社 GC 用石英製 P/N:PY1--3361, 島津製作所社 GC-17A, GC-2010 用 P/N: PYS-1741）をご使用ください。

B)　検出器構造を原因とするテーリング／ブロードニング／異常シグナル

検出部内部の構造によっては、極性化合物の吸着が考えられます。島津製作所社 GC-17A, GC-2010 で FID 検出器を使用されるときは、カラム出口を検出器内に挿入して入るところまで入れ、その後 5 mm 程度引いたところでナットのフェラルを締めてください。ぶつけたままでは、異常信号が観測されます。

2.5　ECD／NP-FID(FTD)／FPD／MASS(四重極型)／FT-IR 等の選択的検出器の使用

これらの検出器は汚染度合いにより、性能が大きく影響します。液相膜厚が 0.15 μm 以下の Ultra ALLOY-1 シリーズカラムは、ブリーディングが非常に少ないため、400 ºC の温度でも使用できます。膜厚が 0.5 μm 以上のカラムでは 300 ºC 以下での使用をお薦めします。また質量分析計や赤外分光光度計を用いる場合は、カラムをイオン源あるいはセルに直接接続しますが、そのインターフェース温度、イオン源あるいはセル温度が非常に重要です。高沸点化合物の分析では特にご注意ください。問題があった場合は FID で測定し、それを参考にされるのが解決の糸口です。カラム出口のフェラルは、主メーカーは 10 ％程度のカーボン入りベスペルフェラルを奨めていますが、昇温操作の繰り返しで、熱変化によるキャリヤーガスのリーク、あるいは真空による空気リークが生じます。この時は 100 ％のグラファイトフェラルを使用した当社の GC/MS アダプター（P/N:MS604230）をお奨めします（本書 P.1 の表 1 参照）。

2.6　GC／MS（セクター型，イオントラップ型）使用時の注意

（Q ポールタイプの GC／MS は FS カラムと同様にご使用できます。）

セクター型の質量分析計を用いた GC/MS 分析では、イオン源に数 kV の高電圧が印加されています。カラム出口に FS カラムを接続金属を用いて MS へ接続する、当社の GC/MS コネクターキット（P/N:PY1-2210）やジェットセパレーターを使用される場合は問題ありません。Ultra ALLOY カラム出口は直接イオン源には絶対に入れず、15 cm 以上イオン源から離して設置してください。特にイオン源加圧電圧が 8 kV 以上の装置は、放電により安全装置が働くことがあります。Q ポールタイプの質量分析計においては、直接イオン源に接続できます。GC/MS での最高推奨使用温度は、メチルシリコン系カラム（UA^{+}-1,UA^{+}-5）では、最高使用温度から 50 ºC 低い温度が目安です。イオントラップ型（サーモフィッシャー社，日立社）GC/MS では、イオン源外側のベスペル製トランスファーラインチップの入口（インボリュームアッセイ）から約 5 mm 離して取り付けしてください。

2.7　高温における使用（FID ノズルのつまり）

シリコンカラム（Ultra $ALLOY^{+}$-1, Ultra $ALLOY^{+}$-5）を 350 ºC 以上で長期間使用した場合は、液相分解物の蓄積により、FID ノズル穴は小さくなっていることがあります。これは FID に点火するときに、火が点きにくくなる事でわかりますので、ノズル穴の掃除をしてください。

2.8　スパイクノイズが頻繁に生じる時の対策

スパイクノイズの原因は、カラム出口のグラファイトフェラルが高温で剥離することです。クロマトグラム上にスパイクノイズが入る場合は、新しいグラファイトフェラルに交換してご使用ください。

2.9　高沸点分析においてピークがブロード、1 つの成分が 2 つに分離したり、ピーク高さが低くなったり、あるいはテーリングした場合

オリゴマーや油脂類などの高沸点分析においては、これらの問題が生じやすく、その主原因は GC 注入口、カラム接続部、検出器に関する問題が考えられますので、本書 P.8 の 2.4 を参照してください。特にこれらの場所に温度の低い部分がありますと、そこに分析対象成分が凝縮して、異常ピークの原因となります。

参考文献

キャピラリーカラム全般にわたる解説書

1）R.R.Freeman sec. Ed."High Resolution Gas Chromatography" Hewlett-Packard

2）L.S.Ettre " Introduction to Open Tubular Gas Chromatography" Perkin Elmer

3）渡辺, 橋本, 神野, "ＧＣキャピラリーカラム" , ぶんせき No6,1994,441

高沸点化合物分析における　注入口・分析上の問題点

1）C.Watanabe and Hashimoto, HRC&CC,13(1990)610

2）C.Watanabe, Hashimoto and H.Tomita, HRC&CC,5(1982)631

3）渡辺, 寺石, 橋本, 分析化学会 38 年会(1989)1D02

4）C.Watanabe etal, HRC&CC,5(1982)630

5）K.Grob "Classical Split and Splitless Injection in Capillary GC" Huethig

キャピラリーGC/MS における種々の問題点

1）渡辺・橋本, 質量分析, 33(1985)183,

2）渡辺・橋本, 質量分析, 38(1990)65

金属キャピラリーカラムについて

1）渡辺, Freeman ら"ステンレスキャピラリーカラムの試作(1)基本性能"分析化学会, 1991,1B03

2）渡辺, Freeman ら"ステンレスキャピラリーカラムの試作(2)高温特性"分析化学会, 1991,1B14

3）森川, 佐藤, 渡辺ら,"金属キャピラリーカラムの特性"分析化学会, 1991,1I02

4）佐藤, 柘植ら,"高分子添加剤：IRGANOX1010 の分析", 分析化学会, 1992,1I03

5）森川ら, 塩基性化合物用金属キャピラリーカラムの検討, 分析化学会, 1992,1I03

6）森川ら, 高温分析用―金属キャピラリーカラムの検討, 分析化学会, 1994,2I08

7）森川ら, 大口径金属キャピラリーカラムの特性, 分析化学会, 1993,2I08